

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-062335

(43)Date of publication of application : 29.02.2000

(51)Int.Cl.

B41N 1/08  
B01J 35/02  
G03F 7/00  
G03F 7/004

(21)Application number : 10-229110

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 13.08.1998

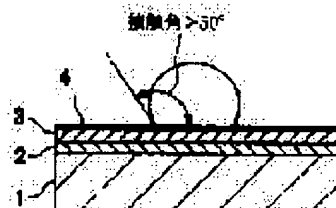
(72)Inventor : SUDA YASUHARU

## (54) PRINTING PLATE MATERIAL AND RECLAMING METHOD THEREOF

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To digitize a printing process and make the reuse of a material possible by a method wherein a coating layer including a titanium oxide photocatalyst is formed on the surface of a base material and a painting layer made of a compound, which can be dissolved through the irradiation of the light having an energy higher than the band gap energy of the titanium oxide photocatalyst, is equipped on the coating layer.

SOLUTION: On the surface of a base material 1, a coating layer 3 including a titanium oxide photocatalyst is formed. A painting layer 4 made of a compound, which can be decomposed through the irradiation of the light with the wavelength having an energy higher than the band gap energy of the titanium oxide photocatalyst, is formed on the coating layer 3. At the production of a printing plate material, at the early state, the surface of the coating layer 3 is prepared so as to be hydrophobic. By irradiating ultraviolet rays based on the digital data on an image over the resultant surface of the coating layer 3, the surface of the coating layer 3 is converted to be hydrophilic. Since writing of the image is directly executed with a light as mentioned above, the digitization of the printing plate material can be coped with. Further, since the converting properties of the titanium oxide photocatalyst from its hydrophobic properties to its hydrophilic properties, the reuse of the printing plate material can become



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-62335

(P2000-62335A)

(43) 公開日 平成12年2月29日 (2000. 2. 29)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 4 1 N 1/08		B 4 1 N 1/08	2 H 0 2 5
B 0 1 J 35/02		B 0 1 J 35/02	J 2 H 0 9 6
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00	5 0 3 2 H 1 1 4
7/004	5 2 1	7/004	5 2 1 4 G 0 6 9

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-229110

(22) 出願日 平成10年8月13日 (1998. 8. 13)

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 須田 康晴

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(74) 代理人 100112737

弁理士 藤田 考晴 (外3名)

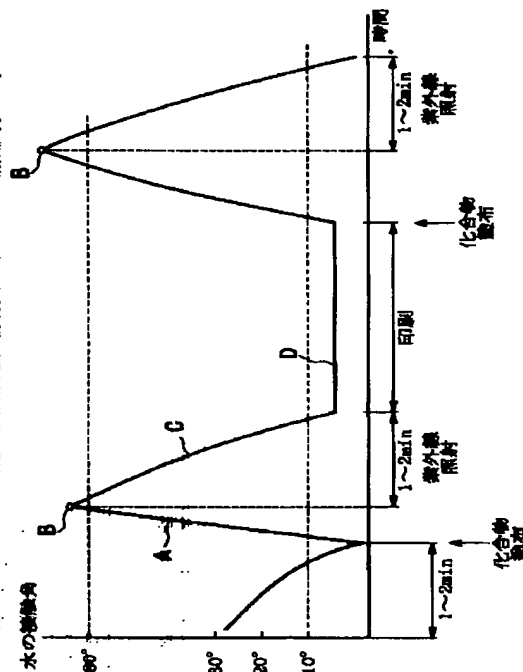
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 印刷用版材及びその再生方法

(57) 【要約】

【課題】 印刷工程のデジタル化に対応しつつ再利用が可能であるような印刷用版材及びその再生方法を提供する。

【解決手段】 印刷用版材として、基材上に酸化チタン光触媒を含むコート層を形成したものを利用する。版作製時の初期状態においては、版材表面が疎水性を示す状態に調整しておく。この調整とは、当該表面にオクタデシルトリメトシラン等の化合物を塗布することにより行われる。この表面に、紫外線を照射し、表面の一部を親水性を示す表面に変換する。この変換は、印刷しようとする画像に準拠したデジタルデータに基づいて行われる。これにより、疎水性の部分を画線部、親水性の部分を非画線部として利用する。印刷が終了したら、前記化合物を再び塗布し、コート層表面が再び疎水性を示す版作製時の初期状態となるよう変換する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材の表面に直接又は中間層を介して形成される酸化チタン光触媒を含むコート層と、該コート層上に前記酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーをもつ波長の光を照射することで分解可能な化合物からなる塗布層とを備えていることを特徴とする印刷用版材。

【請求項2】 前記塗布層表面は、版作製時の初期状態において、水の接触角が少なくとも50°以上の疎水性を示すことを特徴とする請求項1記載の印刷用版材。

【請求項3】 前記塗布層表面に前記光を照射することにより、前記コート層表面を現出させると共に該コート層表面を水の接触角が10°以下となる親水性表面に変換することを特徴とする請求項1又は2記載の印刷用版材。

【請求項4】 版作製時の初期状態において、水の接触角が少なくとも50°以上の疎水性を示す前記塗布層表面に前記光を照射することにより、当該光の照射された領域において前記コート層表面を現出させるとともに該コート層表面を水の接触角が10°以下の親水性表面に変換し、当該親水性となる表面を非画線部、残る疎水性表面を画線部として利用することを特徴とする請求項1記載の印刷用版材。

【請求項5】 基材の表面に直接又は中間層を介して形成される酸化チタン光触媒を含むコート層と、該コート層上に前記酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーをもつ波長の光を照射することで分解可能な化合物からなる塗布層とを備えている印刷用版材にあって、

印刷終了後、その面内において少なくとも一部が親水性を示す前記コート層表面を含む最外表面をクリーニングする工程と、その後前記塗布層を再形成し水の接触角が50°以上となる疎水性表面を現出させる工程と、さらにその後当該塗布層表面に前記光を照射する工程とを少なくとも含むことを特徴とする印刷用版材の再生方法。

【請求項6】 請求項5記載の印刷用版材の再生方法を、印刷機上で行うことを特徴とする印刷用版材の再生方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、印刷用版材及びその再生方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】印刷技術一般としては、昨今、印刷工程のデジタル化が進行しつつある。これは、スキャナ等で読み込んだ画像データを、パソコン等を介することによってデジタルデータ化し、このデータをそのまま利用することによって版を作製しようとする試みである。このことによって、印刷作業の省力化が図れると共に、高精細な印刷を行うことも可能となる。

【0003】ところで、従来、印刷に用いる版材としては、いわゆるPS版が一般的に知られている。これは、陽極酸化アルミニウムを親水性の非画線部とし、その表面上に感光性樹脂を硬化させて形成した疎水性の画線部を有するものとなっている。印刷は、上記疎水性の画線部に付着したインクが紙面上に転移することによって行われる。もっとも、このPS版は、上記した印刷工程デジタル化に対応できるものとはなっていない。

【0004】一方で上記PS版の他、印刷工程のデジタル化に対応して、版の作製を容易にする方法も提案されている。例えば、PETフィルム上に、カーボンブラック等のレーザ吸収層、さらにその上にシリコン樹脂層を塗布したものに、レーザ光線で画線を書き込むことによりレーザ吸収層を発熱させ、その熱によりシリコン樹脂層を焼きとばして版を作製する方法が知られている。また、アルミニウム版の上に親油性のレーザ吸収層を塗布し、さらにその上に塗布した親水層を前記と同様にレーザ光線で焼き飛ばして版とする方法等も知られている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記従来技術においては以下のような問題があった。まず、上記PS版においては、その作製に多くの時間とコストを必要とするため、特に少数部数の印刷においては印刷コストアップの要因となっていた。また、一つの絵柄の印刷が終わり次の印刷を行う際には、版の交換作業が必要となり、従前までに使用されていた版は廃棄処分となっていた。さらに、PS版は、上述したように、印刷工程のデジタル化に対応できるものとなっていない。すなわち、PS版では、デジタルデータから版を直接作製することができず、省力化や高精細印刷を実現するための印刷工程デジタル化を実現することが不可能であった。

【0006】また、上記デジタル化に対応した版の作製、すなわちPETフィルムを用いるものやアルミニウム版を用いるものは、確かにデジタルデータから直接版を作製することは可能であるが、一つの絵柄に関して印刷が終わると新しい版に交換しなければ印刷ができない。つまり、一度使った版が廃棄処分となる事情に関しては上記PS版と変わりはない。すなわち、その相応分印刷に係るコストが上昇することとなっていた。また、近年とみに提唱されるようになった地球環境保護という立場からも、一度使用した版を廃棄処分とするのは、好ましい状況といえるものではない。

【0007】本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、印刷工程のデジタル化に対応しつつ再利用が可能であるような印刷用版材及びそれをを用いた印刷機を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の課題を解決するために以下の手段をとった。すなわち、請求項1記載の印刷用版材は、基材の表面に直接又は中間層を

介して形成される酸化チタン光触媒を含むコート層と、該コート層上に前記酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーをもつ波長の光を照射することで分解可能な化合物からなる塗布層とを備えていることを特徴とするものである。

【0009】この印刷用版材の表面は、化合物及び酸化チタン光触媒の作用により、疎水性を示す部分と、親水性を示す部分とのそれぞれに領域を分けることが可能である。なお、親水性部分はコート層表面に光（一般には、紫外線）を照射することにより現出される。そして、当該親水性に変換された部分をインキの付着しない非画線部、残る疎水性部分をインキの付着する画線部として利用することにより、印刷用版材としての機能を発揮することが可能となる。また、基材と前記コート層との間に中間層を介した場合には、当該コート層の付着強度を十分に保つことが可能となる。

【0010】また、請求項2記載の印刷用版材は、前記塗布層表面が、版作製時の初期状態において、水の接触角が少なくとも50°以上の疎水性を示すことを特徴とする。

【0011】これによれば、版作製時の初期状態においては、版全面が画線部となり得る状態であるといえる。

【0012】また、請求項3記載の印刷用版材は、前記塗布層表面に前記光を照射することにより、前記コート層表面を現出させると共に該コート層表面を水の接触角が10°以下となる親水性表面に変換することを特徴とする。

【0013】これによれば、酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ波長の光を照射したコート層表面が、親水性表面に変換されることから、その部分を非画線部として利用することが可能となる。ところで、この親水化処理においては、以下に示すような作用がえられることを示唆している。すなわち、前記酸化チタン光触媒による、その本来的な「触媒」作用により前記化合物の分解が促進されるという作用、及び酸化チタン光触媒表面自身が水の接触角が10°以下となる親水性表面となる作用である。したがって、この場合においては、前記親水化処理を速やかに完了し得ることが推測されることになる。また、この紫外線照射は、例えば、印刷しようとする画像に準拠したデジタルデータに基づいて行われるようにすることが可能であり、この場合、本発明による印刷用版材は、印刷工程のデジタル化に対応したものとなっているということがいえる。

【0014】また、請求項4記載の印刷用版材は、版作製時の初期状態において、水の接触角が少なくとも50°以上の疎水性を示す前記塗布層表面に前記光を照射することにより、当該光の照射された領域において前記コート層表面を現出させるとともに該コート層表面を水の接触角が10°以下の親水性表面に変換し、当該親水性となる表面を非画線部、残る疎水性表面を画線部として利用

することを特徴とするものである。

【0015】これは、上述した請求項2及び請求項3に記載した発明と同様な作用を有する印刷用版材であるということがいえる。したがって、この印刷用版材は、親水化処理において酸化チタン光「触媒」の本来的作用を生かすことが可能であると共に、印刷工程のデジタル化にも対応可能となっているものといえる。

【0016】また、請求項5記載の印刷用版材の再生方法は、基材の表面に直接又は中間層を介して形成される酸化チタン光触媒を含むコート層と、該コート層上に前記酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーをもつ波長の光を照射することで分解可能な化合物からなる塗布層とを備えている印刷用版材にあって、印刷終了後、その面内において少なくとも一部が親水性を示す前記コート層表面を含む最外表面をクリーニングする工程と、その後前記塗布層を再形成し水の接触角が50°以上となる疎水性表面を現出させる工程と、さらにその後当該塗布層表面に前記光を照射する工程とを少なくとも含むことを特徴とするものである。

【0017】これによれば、化合物を塗布することにより、コート層表面は疎水性に変換されることになるから、このとき、この印刷用版材は請求項3に記載したものと同様なもの、すなわち、印刷用版材は初期状態になったとみなすことが可能である。また、このことはつまり、印刷用版材の再利用が可能となっていることを意味している。さらに、上記事実、すなわち疎水性への変換作業は実質的に化合物の塗布作業のみによるということから、当該作業は速やかに完了することが可能であるといえる。

【0018】また、請求項6記載の印刷用版材の再生方法は、請求項5記載の印刷用版材の再生方法を、印刷機上で行うことを特徴とする。

【0019】これによれば、実際に印刷を行う際において、前記疎水性への変換に係る作業時に一般に伴うと考えられる印刷作業の中断を挟むことなく、連続的な印刷作業を実施することが可能となる。

【0020】

【発明の実施の形態】以下では、本発明の実施の形態について、図を参照して説明する。図1は、本実施形態に係る印刷用版材の表面をも示す断面図を示している。図1において、基材1はアルミニウムで構成されている。なお、アルミニウムを印刷用版材として用いるのは極めて一般的な形態といえるが、ただし、本発明はこのことに限定されるものではない。

【0021】基材1表面上には、中間層2が形成されている。中間層2としては、例えば、シリカ（SiO<sub>2</sub>）、シリコン樹脂、シリコンゴム等のシリコン系化合物がその材質として利用される。そのうち特に、シリコン樹脂としては、シリコンアルキド、シリコンウレタン、シリコンエポキシ、シリコンアクリル、シリ

5

コーンポリエステル等が使用される。この中間層2は、前記基材1と後述するコート層3との付着を確実にものとなしめるため、また密着性を確保するために形成されているものである。すなわち、基材1と中間層2とを、またコート層3と中間層2とを、それぞれ確実に密着させることによって、結果、基材1とコート層3との付着強度を確保することとなっている。

【0022】中間層2上には、酸化チタン光触媒を含むコート層3が形成されている。このコート層3表面においては、版作製時の初期状態に疎水性を示し、紫外線を照射することによって親水性を示す部分を現出させることが可能となっている。この性質は、前記酸化チタン光触媒の備える性質に依るものである。なお、このことについては後に詳しく説明することとする。

【0023】このコート層3には、前記性質、すなわち疎水性から親水性への変換特性を改良するため、あるいは当該コート層3の強度や基材1との密着性を向上させることを目的として、次に示すような物質を添加したものとよい。この物質とは、例えば、シリカ、シリカゾル、オルガノシラン、シリコン樹脂等のシリカ系化合物、また、ジルコニウム、アルミニウム等からなる金属酸化物又は金属水酸化物、さらにはフッ素系樹脂を挙げることができる。なお、酸化チタン光触媒の強い酸化力を考慮すると、コート層3の組成は無機化合物の方が、コート層3の劣化を防ぐという観点から好ましいものといえる。

【0024】また、酸化チタン光触媒そのものとしては、結晶構造がそれぞれ異なるアナターゼ型とルチル型とがあり、本実施形態においては両者とも利用可能であるが、一般的には光触媒作用が高いアナターゼ型の方が好ましい。また、版面に書き込む画像の解像度を高めて高精細印刷を可能とするため、及び薄い膜厚となるコート層3を形成することも視野内に収めることを可能とするため、酸化チタン光触媒の粒径は $0.1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0025】なお、使用する酸化チタン光触媒としては、市販されていて、かつ本実施形態において使用可能なものを具体的に列挙すれば、石原産業製のST-01、ST-21、その加工品ST-K01、ST-K03、水分散タイプSTS-01、STS-02、STS-21、また、堺化学工業製のSSP-25、SSP-20、SSP-M、CSB、CSB-M、塗料タイプのLACTI-01、テイカ製のATM-100、ATM-600、ST-157等を挙げることができる。ただし、本発明はこれらの酸化チタン光触媒以外にあっても適用可能なことはもちろんである。

【0026】また、コート層3の膜厚は、 $0.01\sim 10\mu\text{m}$ の範囲内にあることが好ましい。というのは、膜厚があまりに小さければ、前記した性質を十分に生かすことが困難となるし、また、膜厚があまりに大きければ、コート層3がヒビ割れしやすくなり、耐刷性低下の要因とな

6

るためである。なお、このヒビ割れは、膜厚が $50\mu\text{m}$ を越えるようなときに顕著に観察されるから、前記範囲を緩和するとしても当該 $50\mu\text{m}$ をその上限として認識する必要がある。また、実際上は $2\sim 3\mu\text{m}$ 程度の膜厚となるのが一般的な形態であるといえる。

【0027】さらに、このコート層3の形成方法としては、ゾル塗布法、有機チタネート法、蒸着法等を適宜選択して形成すればよい。このとき例えば、塗布法を採用するのであれば、それに用いられる塗布液には、酸化チタン光触媒及び前記コート層3の強度や基材1との密着性を向上させる前記各種の物質の他に、溶剤、架橋剤、界面活性剤等を添加しても良い。また塗布液は、常温乾燥タイプでも加熱乾燥タイプでも良いが、後者の方を作用する方がより好ましい。というのは、加熱によりコート層3の強度を高めた方が、版の耐刷性を向上させるのに有利となるからである。

【0028】コート層3上には、酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーをもつ波長の光を照射することで分解可能な化合物からなる塗布層4が形成されている。この塗布層4表面は、図1に示すように、水の接触角が少なくとも $50^\circ$ 以上の疎水性を示すようになっている。ちなみに、接触角が $80^\circ$ 以上となるようにすればより好ましい状態であるといえる。この状態においては、図1からも察することが可能なように、水が塗布層4表面に付着することが困難、すなわちいわゆる撥水性が極めて高い状態となっているから、逆に言えば印刷用インキが塗布層4表面上に付着することが容易な状態が現出されているといえる。

【0029】以下では、上記構成となる印刷用版材に関する作用及び効果について説明する。まず、印刷用版材作製時の初期状態においては、前記コート層3表面を、図1に示すように、水の接触角が少なくとも $50^\circ$ 以上の疎水性を示すように調整しておく。ここでいう「版作製時の初期状態」及び「疎水性を示すように調整」ということは、具体的には以下のうな事情を指す。まず、「疎水性を示すように調整」とは、コート層3表面に紫外線照射により分解可能な化合物からなる塗布層4を形成し、かつそれを乾燥させることによって行われる。なお、この塗布には、スプレーコーティング、ブレードコーティング、ディップコーティング、ロールコーティング等の方法を適宜採用すればよい。また、乾燥は、常温又は加熱のいずれによる方法であっても良い。そして、これら「調整」によりコート層3表面が疎水性となったときを指して、「版作製時の初期状態」である旨規定するものである。

【0030】上記化合物としては、前記表面に疎水性を付与する作用を有することはもちろん、それとともに紫外線照射によって「容易に」酸分解反応されるものが好ましい。具体的には、

① トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシ

ラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン等のアルコキキシラン

② トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン等のクロロシラン

③ ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルメチルジクロロシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のラカンカップリング剤

④ ヘキサメチルジシラザン、N、N'-ビス(トリメチルシリル)ウレア、N-トリメチルシリルアセトアミド、ジメチルトリメチルシリルアミン、ジエチルトリメチルシリルアミン等のシラザン

⑤ パーフロロアルキルトリメトキシシラン等のフロロアルキルシラン

⑥ ジメチルハイドロジェンポリシロキサン タイプのシリコンオイル

⑦ ラウリン酸、ミリスチン酸、パルチミン酸、ステアリン酸、オレイン酸等の脂肪酸等が挙げられる。ただし、本発明はこれらの化合物のみに限られるものでないことは言うまでもない。さらに、これらの化合物は必要に応じて溶剤で希釈して使用してももちろん良い。

【0031】なお、上記でいう「版作製の初期状態」ということを、より一般的に言えば、実際上の印刷工程におけるその開始時とみなしてよい。つまり、ある与えられた任意の画像に関して、それをデジタル化したデータが既に用意されていて、これを版材上に転写しようとするときの状態を指すものとみなせる。ただし、このデジタル化データが用意される段階が、後述するコート層3表面に関する親水化処理を施した後であってもよく、いま述べたことは厳密に解されるべきではない。つまり、「版作製の初期状態」を、上記のように「実際上の印刷工程開始時」と定義するときには、それを広義に解釈するものとする。

【0032】次に、上記状態となる塗布層4表面に対して、図2に示すような紫外線照射を実施する。この紫外線照射は、前記した画像に関するデジタルデータに準拠して、そのデータに対応するように行われる。なお、ここでいう紫外線とは、酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ波長の光のことである。より具体的には、波長400nm以下の光を含む紫外線である。

【0033】この紫外線照射によって、同じく図2に示すように、塗布層4を構成する前記化合物が分解されることで、そのコート層3表面が現出すると共に当該表面

が親水性を示すように変換される。これは酸化チタン光触媒の作用によるものである。なお、化合物の分解は、酸化チタン光「触媒」としての本来的な作用により進行するため、極めて速やかに完了することとなる。これらのことによって、コート層3表面における紫外線が照射された領域は、水の接触角が $10^\circ$ 以下の状態となる。この状態は、先の塗布層4における疎水性表面の状態とちょうど逆の関係となるものである。すなわち、水は殆ど膜状にコート層3表面に広がることとなるが、印刷用インキはこの表面に付着することが不可能となる。

【0034】ちなみに、酸化チタン光触媒が、紫外線照射によって親水化する機構に関しては、概ね次のように言われている。酸化チタン光触媒が非親水性となるときには、図3左方に示すように、表面において酸素がブリッジされた状態となっている。このため水分子が表面に付着することがなく、結果疎水性を発揮することになる。一方、これに紫外線を照射すると、先の酸素のブリッジ状態が解かれ、図3右方に示すように、水酸基が表面上にあらわれる。そして、この水酸基が、表面上に存在する水を吸着して親水性を発揮することになる。なお、この水酸基が表面上に露出した形態は、放置しておけば自然に元の疎水性表面へと移行しようとする。つまり、酸素がブリッジされた状態の方が、化学的には安定であるといえる。

【0035】上記までの処理が終了したら、塗布層4あるいは親水化処理されたコート層3表面に印刷用インキを塗布する。すると、例えば図4に示すような印刷用版材が作製されることになる。この図において、ハッチングされた部分が上記親水化処理のなされなかった部分、すなわち疎水性部分又は塗布層4が残存する部分であり、したがって、印刷用インキが付着した画線部を示しており、一方の地の部分、すなわち親水性部分又はコート層3表面部分は印刷用インキがはじかれて、その付着がなされなかった非画線部を示している。このように絵柄が浮かび上がることにより、この印刷用版材は、親版としての作用を有することになる。

【0036】この後、通常の印刷工程を実行しこれを終了させる。そして、この印刷を終えた印刷用版材に対しては、再び上述したような化合物からなる塗布層4の形成を行う。したがって、印刷用版材は、この塗布を終えた段階で再び「版作製の初期状態」に復帰していることになる。つまり、このときコート層3表面上には、印刷用インキの付着が全面に付着可能な塗布層4が形成され疎水性を示していることとなり、この表面に再び紫外線照射を行えば印刷用の新たな親版を作製することが可能となる。端的に言えば、本実施形態における印刷用版材は、その再利用が、言い換えれば繰り返し利用が可能なものとなっているものである。

【0037】以上説明したことを、まとめて示しているのが図5に示すグラフである。これは、横軸に時間、縦

軸に水の接触角をとったグラフであって、本実施形態における印刷用版材に関して、その表面の水の接触角(すなわち、疎水、親水状態)が時間と共にどのように遷移するかを示したものである。なお、この図は、酸化チタン光触媒単独では疎水性に係る性能が十分ではない(紫外線照射前の水の接触角が $50^{\circ}$ 以上とならない)が、疎水性から親水性への変換が速やかに完了する能力を備えた酸化チタン光触媒を利用した場合について示したものとなっている。

【0038】これによれば、まず、当初のコート層3表面においては、上記に述べたように、水の接触角が $20\sim 30^{\circ}$ であって疎水性能が十分でない。したがって、このままでは画線部として用いるには不十分であり、印刷用版材としてこれを利用することができない。ただし、この酸化チタン光触媒は、図に示すように、紫外線を照射すると速やかに親水性表面へと変換する能力を備えている。通常にあつては、この変換は10min程度かかるのが一般的であるが、この例においては1~2minでそれが完了していることがわかる。

【0039】次に、コート層3表面に化合物を塗布する、すなわち塗布層4を形成することによって、版材の疎水性は、図5中曲線Aに示すように十分な状態となる。すなわち、インキの付着が可能となって印刷の使用に供することが可能な状態となる。また、これがつまり「版作製時の初期状態」(図5中点B)である。なお、この「版作製時の初期状態」を現出するためには、上記したように実質的に化合物を塗布するのみでよいから、極めて短時間のうちにこれを完了できることは明らかである。

【0040】この後、紫外線照射を行い、前記化合物を分解すると共に、コート層3表面の少なくとも一部を親水性部分として変換する。なおこの場合において、疎水性から親水性への変換速度が大きい上記のような酸化チタン光触媒を用いていること、また、化合物の分解が先に述べたように酸化チタン光「触媒」の本来的な作用により速やかに完了すること、の両作用によって、この酸化チタン光触媒における疎水性から親水性への変換は、図5中曲線Cに示すように、1~2minで完了することが可能となっている。

【0041】上記処理が施された印刷用版材には印刷用インキが付着され、図5中直線Dに示すように、実際の印刷が行われることになる。以下、印刷が終了すると、印刷用版材には、化合物の塗布、紫外線照射等の処理が上記同様に施されて再利用に供されることになる。

【0042】いま述べたように、本実施形態における印刷用版材は、再利用が可能となっているという利点もさることながら、そのサイクルを迅速化できる利点をも備えている。すなわち、上記によれば、疎水性を付与するにも、親水性を付与するにも、いずれにしても、それらを実現するための作業に時間がかからないこととなって

いる。したがって、印刷工程全体を極めて速やかに完了することが可能なものとなっている。

【0043】以下では、印刷用版材の作製及び印刷に係る、本願発明者らが確認したより具体的な実施例について説明する。まず、その面積が葉書サイズ、厚さが $0.3\text{mm}$ のアルミニウム製の基材を用意し、これに堺化学工業製プライマーLAC PR-01を塗布、乾燥させた。乾燥後のプライマーの厚みは $1.4\mu\text{m}$ であった。なお、このプライマー層とは、図1における中間層2に対応していることになる。その後、石原産業性の酸化チタン光触媒コーティング剤ST-K03を塗布し $150^{\circ}\text{C}$ で乾燥させて、厚み $0.8\mu\text{m}$ のコート層3を成膜した。さらに、このコート層3表面に、東芝シリコン製のオクタデシルトリメトキシシラン(商品名TSL8185)をエタノールにて3wt%濃度に希釈して5分間ゆっくり攪拌し、さらにこの溶液に対して酢酸を2000ppm添加し再度5分間ゆっくり攪拌して疎水化処理液としたものを、ロールコーティングにより塗布した。そしてこれを $120^{\circ}\text{C}$ で乾燥させて、上記までに何度か説明した「版作製時の初期状態」を現出させた。

【0044】上記疎水化処理液(すなわち、オクタデシルトリメトキシシラン)を塗布した版材について、その版材表面のほぼ中央部を一辺が2cmの正方形の黒い紙でマスキングし、マスキングしていない部分に照度 $40\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を「2分間」照射した後、紫外線照射部分について直ちに協和界面化学製のCA-W型接触角計を用いて水の接触角を測定したところ、接触角は「 $0\sim 2^{\circ}$ 」となり、非画線部として十分な親水性を示した。

【0045】この版材をSAN PRINTING MACHINERS社製のSAN OFF-SET 220E DX型カード印刷機に取り付け、東洋インキ製のインキHYE000 B紅MZと三菱重工業製の湿し水リソフェロー1%溶液を用いて、アイベスト紙に印刷速度2500枚/時にて印刷を行った。その結果、紫外線を照射した部分の版面にはインキが付着せず、マスキングした版材部分に相当する一辺が2cmの正方形の紅色画像を紙面上に印刷できた。

【0046】また、これに続いて、印刷を終了した上記印刷用版材に対して、上述したと同様な方法により疎水化処理液を塗布しこれを乾燥させ、さらに版材表面中央部に直径が2cmの円形の黒いマスキングをして照度 $40\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を2分間照射したものを試作した。これはすなわち、印刷用版材の再利用を図る際に実施される処理となる。これによっても、紫外線照射部分における水の接触角は $0\sim 2^{\circ}$ となり、非画線部として十分な親水性を示すと共に、実際の印刷においてもマスキングした版材部分に相当する直径が2cmの円形の紅色画像を紙面上に印刷することができた。

【0047】次に、カード印刷機に版を取り付けた状態で、版面上に付着したインキと湿し水をふき取り、ロールコーティングにより前記疎水化処理液を塗布した後、

120℃の熱風で乾燥させて、版材表面を疎水化した。この疎水化処理した版のほぼ中央部を一边が2cmの正三角形の黒い紙でマスキングし、マスキングしていない部分に照度40mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を10分間照射した。この版材を上記したのと同様にして印刷をおこなったところ、紫外線を照射した部分の版面にはインキが付着せず、マスキングした版材部分に相当する一边が2cmの正三角形の紅色画像が紙面上に印刷できた。

【0048】なお、上記印刷は、図6に示すような印刷機10を用いて行った。すなわち、この印刷機10は、版胴11を中心として、その周囲にコーティング装置12、プラン胴13、版クリーニング装置14、書き込み装置15、インキングローラ16、及び乾燥装置17を備えたものとなっている。印刷用版材は、版胴11に巻き付けられて設置されている。

【0049】この印刷機10において、上記したように印刷を終了した版を再利用に供する実際の工程は、次のように行われる。まず、版クリーニング装置14を版胴11に対して接した状態とし、版材の最外表面、すなわち版面上に付着したインキと湿し水をふき取る。その後、版クリーニング装置14を版胴11から離脱させ、コーティング装置12を版胴11に接した状態とする。このことによって、前記疎水化処理液が版材上に塗布されていく。この後、コーティング装置12を版胴11から離脱させて乾燥装置17を稼働させ、疎水化処理液の乾燥を行う。次に、予め用意された画像のデジタルデータに基づき、書き込み装置15の発する紫外線によってその疎水化された版材表面に画像を書き込む。以上の工程が終了したら、インキングローラ16、プラン胴13を版胴11に対して接する状態とする。そして、紙18がプラン胴13に接するよう、かつ図6に示す矢印の方向に流れていくことによって、連続的な印刷が行われるようになっている。

【0050】以上説明したように、本実施形態における印刷用版材は、酸化チタン光触媒のもつ性質、すなわち疎水性から親水性への変換性質を利用することにより、その再利用を可能とし、使用後に廃棄される版材の量を著しく減少させることができる。したがって、その分、版材に関わるコストを大幅に低減することができる。また、画像に係るデジタルデータから、版材への画像書き込みは、光（紫外線）によって直接実施することが可能であることから、印刷工程のデジタル化対応が成されており、その相応分の大幅な時間短縮、またコスト削減を図ることができる。

【0051】また、上でも触れたように、化合物からなる塗布層4を形成して、印刷用版材を再利用を図る本実施形態の場合においては、印刷工程全体の迅速化が図れることになる。このことには、当該化合物の分解が、酸化チタン光「触媒」の本来的作用により促進されて速やかに完了する事実が大きく寄与する。さらに、そもそ

も疎水性から親水性への変換速度が大きい酸化チタン光触媒を利用すれば、なお一層の迅速化に大きく貢献することとなる。

【0052】さらに、印刷用版材の再利用を図る処理は、これを印刷機上で行うことが可能となっているから、印刷作業の迅速化を実現することができる。なお、上記の例では、塗布層4面に対する画像書き込みも印刷機上で行われていたから、より迅速な作業を実施することができる。

10 【0053】なお、本実施形態においては、基材1とコート層3との間に中間層2を設けることとしていたが、本発明はこのことに限定されるものではない。すなわち、中間層2は必ずしも設ける必要はない。なお、このように言えるのは、仮に中間層2を設けなくても、上までの説明から明らかなように、本発明の主要な本質が損なわれることにならないからである。

【0054】

【発明の効果】以上説明したように、請求項1記載の印刷用版材は、基材の表面に酸化チタン光触媒を含むコート層及び該コート層上に塗布層とを形成することにより、その表面において、酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーをもつ波長の光を照射することにより、疎水性から親水性への変換を行うことが可能となっている。したがって、疎水性部分を画線部、親水性部分を非画線部として利用することにより、印刷用版材としての機能を発揮することが可能となるものである。なお、このとき基材とコート層との間に、中間層を設けることにより両者の付着強度を十分とすることができる。また前記化合物は、前記コート層に疎水性を付与するものとしては適した化合物であるとともに、前記光の照射によって比較的容易に酸化分解反応が進行する物質である。したがって、上記した疎水性表面から親水性表面への変換を速やかに完了することができる。

【0055】また、請求項2記載の印刷用版材は、前記塗布層表面が、版作製時の初期状態において、水の接触角が少なくとも50°以上の疎水性を示すことから、当該初期状態では、版全面が画線部となり得る状態となっていると言える。逆に言えば、この塗布層表面に対して画像を做うような紫外線照射を行えば、当該画像を浮かび上がらせることが可能となり、これを親版として利用することができる。

【0056】また、請求項3記載の印刷用版材は、前記塗布層表面に前記光を照射することにより、その部分を非画線部として利用することが可能となる。なおこのとき、前記塗布層は、この親水化処理時において、酸化チタン光触媒の本来的作用を受けて速やかに分解されることになる。したがって、本発明によれば、印刷用版材の作製工程の迅速化、ひいては印刷工程の迅速化を図ることができるものであるといえる。また、前記光の照射は、印刷用しようとする画像に準拠したデジ



ルデータに基づいて行われるようにすることが可能である。したがって、本発明による印刷用版材は印刷工程のデジタル化に対応したものであるといえ、それ故、印刷時間の大幅な短縮、そしてコスト削減を図ることができる。

【0057】また、請求項4記載の印刷用版材は、上述した請求項2及び請求項3に記載した発明の組み合わせ的な作用を有すると言える。したがって、この印刷用版材は、親水化処理において酸化チタン光「触媒」の本来的作用を生かすことが可能で、作業の迅速化が図れると共に、印刷工程のデジタル化に対応することが可能なものとなっており上記と同様印刷時間の大幅な短縮及びコスト削減を図ることができる。

【0058】また、請求項5記載の印刷用版材の再生方法は、その面内において少なくとも一部が親水性を示す前記コート層表面に、化合物を塗布することにより、当該表面を疎水性に変換することから、印刷用版材の再利用が可能なものとなる。したがって、従来の印刷用版材のように、印刷終了と共に廃棄処分とする必要がなく、その相応分コスト削減を図ることができる。また、上記事実、すなわち疎水性への変換作業は実質的に化合物の塗布作業のみによるということから、当該作業は速やかに完了させることができる。

【0059】また、請求項6記載の印刷用版材の再生方

法は、前記疎水性への変換に係る作業を印刷機上で行うことから、その作業時に一般に伴うと考えられる印刷作業の中断を挟むことがない。したがって、連続的な印刷作業を実施することができ、印刷作業の迅速化が図れることになる。なお、本発明においては、版の再利用に係るメリットも同時に享受できることは言うまでもない。

【図面の簡単な説明】

【図1】 印刷用版材の構成を示す断面図である。また、この図は、コート層表面が疎水性を示している状態をも同時に示している。

【図2】 コート層表面が親水性を示している状態を示す印刷用版材の断面図である。

【図3】 酸化チタン光触媒における疎水性から親水性への変換を説明する説明図である。

【図4】 コート層表面に描かれた画像（画線部）とその地（非画線部）の一例を示す斜視図である。

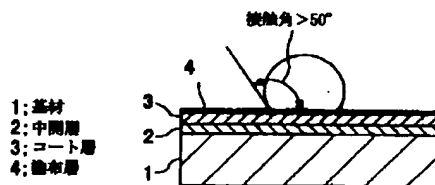
【図5】 コート層表面の疎水性から親水性への変換の様子を時間に沿って示したグラフである。

【図6】 印刷機の構成の一例を示す説明図である。

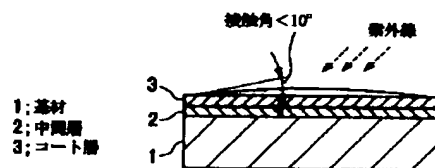
【符号の説明】

- 1 基材
- 2 中間層
- 3 コート層
- 10 印刷機

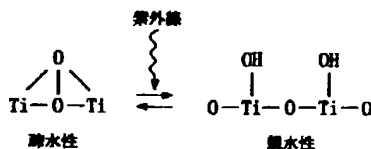
【図1】



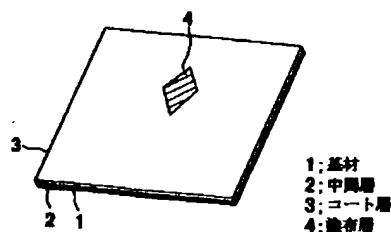
【図2】



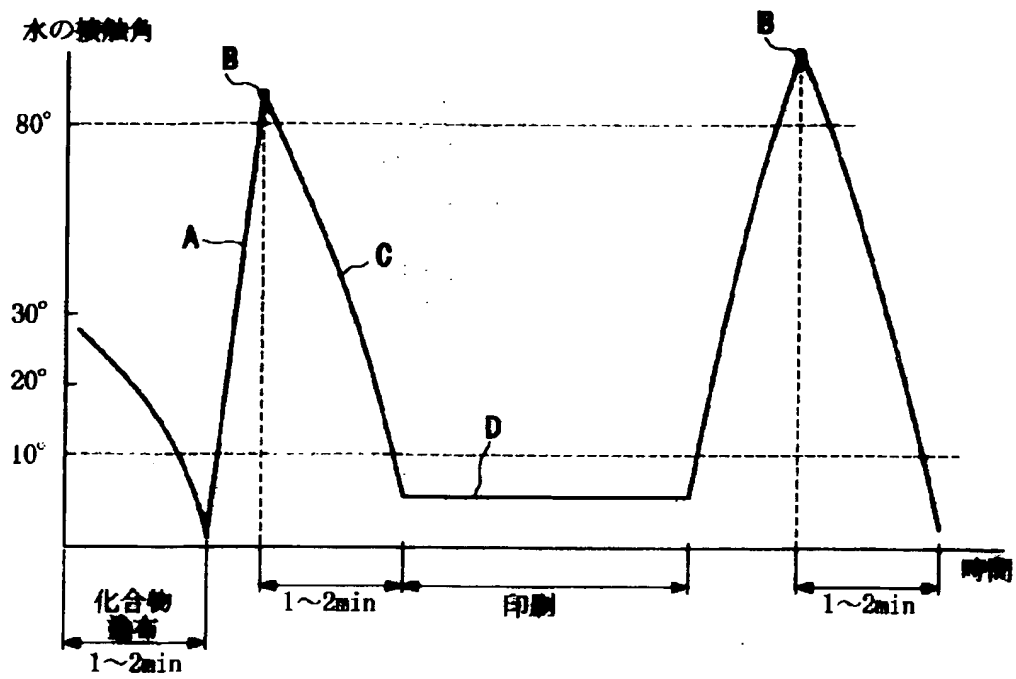
【図3】



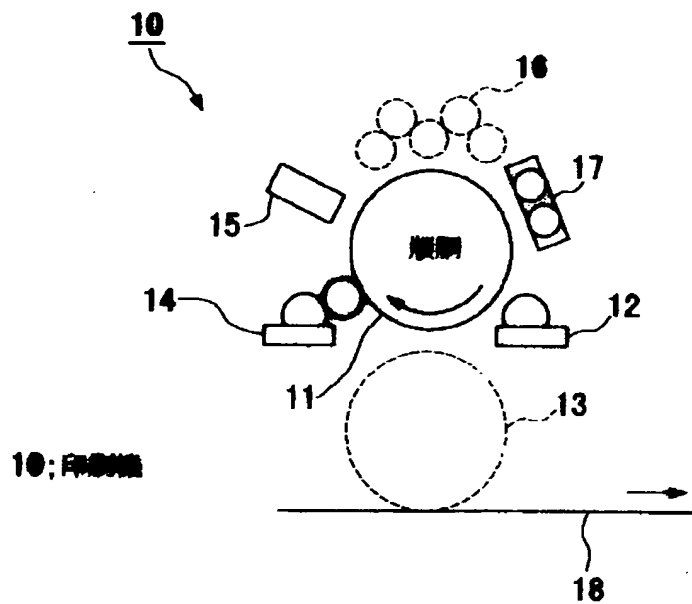
【図4】



【図5】



【図6】



## 【手続補正書】

【提出日】平成11年4月5日(1999.4.5)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】以下では、上記構成となる印刷用版材に関する作用及び効果について説明する。まず、印刷用版材作製時の初期状態においては、前記コート層3表面を、図1に示すように、水の接触角が少なくとも50°以上の疎水性を示すように調整しておく。ここでいう「版作製時の初期状態」及び「疎水性を示すように調整」ということは、具体的には以下のような事情を指す。まず、「疎水性を示すように調整」とは、コート層3表面に紫外線照射により分解可能な化合物からなる塗布層4を形成し、かつそれを乾燥させることによって行われる。なお、この塗布には、スプレーコーティング、ブレードコーティング、ディップコーティング、ロールコーティング等の方法を適宜採用すればよい。また、乾燥は、常温又は加熱のいずれによる方法であっても良い。そして、これら「調整」によりコート層3表面が疎水性となったときを指して、「版作製時の初期状態」である旨規定するものである。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】なお、上記でいう「版作製時の初期状態」ということを、より一般的に言えば、実際上の印刷工程におけるその開始時とみなしてよい。つまり、ある与えられた任意の画像に関して、それをデジタル化したデータが既に用意されていて、これを版材上に書き込みしようとするときの状態を指すものとみなせる。ただし、このデジタル化データが用意される段階が、後述するコート層3表面に関する親水化処理を施した後であってもよく、いま述べたことは厳密に解されるべきではない。つまり、「版作製時の初期状態」を、上記のように「実際上の印刷工程開始時」と定義するときには、それを広義に解釈するものとする。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正内容】

【0035】上記までの処理が終了したら、塗布層4あるいは親水化処理されたコート層3表面に印刷用インキを塗布する。すると、例えば図4に示すような印刷用版材が作製されることになる。この図において、ハッチン

グされた部分が上記親水化処理のなされなかった部分、すなわち疎水性部分又は塗布層4が残存する部分であり、したがって、印刷用インキが付着した画線部を示しており、一方の白地の部分、すなわち親水性部分又はコート層3表面部分は印刷用インキがはじかれて、その付着がなされなかった非画線部を示している。このように絵柄が浮かび上がることにより、この印刷用版材は親版としての作用を有することになる。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正内容】

【0039】次に、コート層3表面に化合物を塗布する、すなわち塗布層4を形成することによって、版材の疎水性は、図5中曲線Aを経て点Bに示すように十分な状態となる。すなわち、インキの付着が可能となって印刷の使用に供することが可能な状態となる。また、これがつまり「版作製時の初期状態」(図5中点B)である。なお、この「版作製時の初期状態」を現出するためには、上記したように実質的に化合物を塗布するのみでよいから、極めて短時間のうちにこれを完了できることは明らかである。

## 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正内容】

【0044】上記疎水化処理液(すなわち、オクタデシルトリメトキシシラン)を塗布した版材について、その版材表面のほぼ中央部を一辺が2cmの正方形の黒い紙でマスキングし、マスキングしていない部分に照度40mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を「2分間」照射した後、マスキング部分と紫外線照射部分について直ちに協和界面化学製のCA-W型接触角計を用いて水の接触角を測定したところ、これら両部分の接触角はそれぞれ80°以上、0~2°となり、マスキング部分は画線部としての十分な疎水性、紫外線照射部分は非画線部としての十分な親水性を示した。

## 【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】印刷用版材の構成を示す断面図である。また、この図は、コート層表面が疎水性を示している状態をも同時に示している。

【図2】コート層表面が親水性を示している状態を示

す印刷用版材の断面図である。

【図3】 酸化チタン光触媒における疎水性から親水性への変換を説明する説明図である。

【図4】 コート層表面に描かれた画像（画線部）とその白地（非画線部）の一例を示す斜視図である。

【図5】 コート層表面の疎水性から親水性への変換の様子を時間によって示したグラフである。

【図6】 印刷機の構成の一例を示す説明図である。

【符号の説明】

- 1 基材
- 2 中間層
- 3 コート層
- 10 印刷機

【手続補正7】

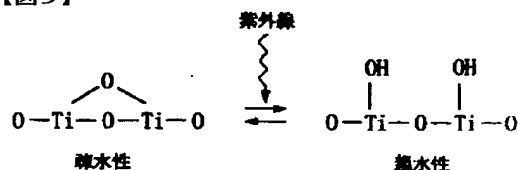
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図3

【補正方法】変更

【補正内容】

【図3】



【手続補正8】

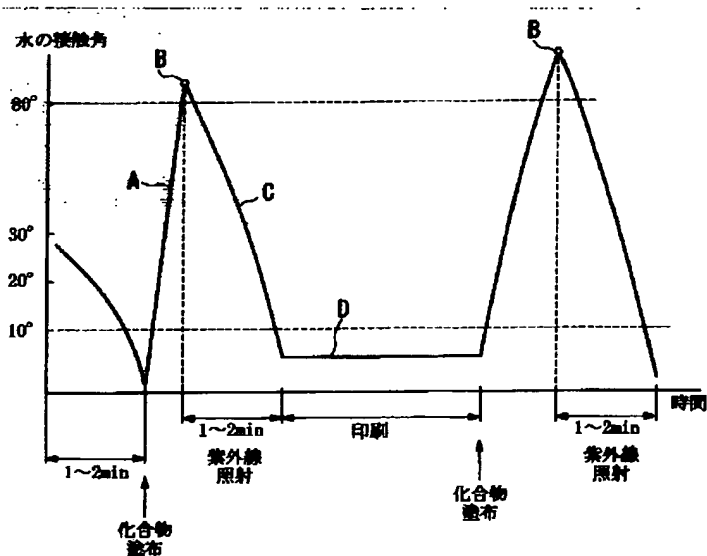
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図5

【補正方法】変更

【補正内容】

【図5】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AB01 AC01 AD03 BH01 BH03  
 BJ00 DA40 FA39  
 2H096 AA01 BA20 CA05 EA02 HA30  
 2H114 AA04 AA15 AA22 AA27 AA28  
 BA01 DA05 DA08 DA15 DA49  
 DA62 DA73 EA01 EA03 EA06  
 FA14 FA15 FA16 GA03  
 4G069 AA03 AA15 BA04A BA04B  
 BA48A BA48C BB04A CD10  
 EA07